

*На правах рукописи*



**ЛЕБЕДЕВА Елена Леонидовна**

**ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ  
МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Института естественных наук федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Неудачина Людмила Константиновна**

Официальные оппоненты: **Карцова Людмила Алексеевна**  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры органической химии Института химии

**Первова Марина Геннадьевна**  
кандидат химических наук, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН», старший научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт технической химии УрО РАН», г. Пермь

Защита состоится 23 декабря 2014 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28, ауд. Мт-301.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2014 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Ямщиков Леонид Фёдорович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Ионы многих тяжёлых металлов играют важную роль в биохимических процессах живого организма. Они входят в состав активных центров ферментов, и при их отсутствии или недостатке нарушается нормальная жизнедеятельность организма. Увеличение поступления металлов в окружающую среду в ходе хозяйственной деятельности человека приводит к тому, что эти элементы перераспределяются в экосистемах, аккумулируются в пищевых цепях и проявляют себя как экотоксиканты. Таким образом, определение содержания тяжёлых металлов в объектах окружающей среды, продуктах питания, промышленных отходах является актуальной задачей аналитической химии.

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) получает всё большее распространение в аналитической практике вследствие своей высокой эффективности и экспрессности. Однако при электрофоретическом определении ионов металлов в виде аквакомплексов возникают определённые проблемы: электрофоретические подвижности многих гидратированных ионов близки, а чувствительность УФ-детектирования в методе КЭ часто недостаточна для их определения. Повысить чувствительность и селективность определения можно, используя реакции комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами. Изучение электрофоретического поведения комплексов различной природы позволит выявить оптимальные условия для определения ионов металлов в реальных объектах и расширить область практического применения метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.), Уральского научно-образовательного центра (стипендий для молодых учёных УрГУ и УГТУ-УПИ за успехи в фундаментальных исследованиях по созданию, изучению и применению новых перспективных материалов), стипендии губернатора Свердловской области и первого Президента России Б.Н. Ельцина для аспирантов, а также при финансовой поддержке молодых учёных УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

**Степень научной разработанности темы.** Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время метод КЭ интенсивно развивается и совершенствуется. При этом абсолютное большинство исследований посвящено разделению и определению биологически важных органических соединений. Гораздо меньшее внимание уделяется применению этого метода для определения неорганических веществ, в частности

ионов тяжёлых металлов, которые являются основными неорганическими загрязнителями окружающей среды.

Для повышения селективности разделения и чувствительности детектирования ионов металлов в методе капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) их обычно переводят в форму комплексов с органическими лигандами. Выбор условий, оптимальных для разделения, как правило, носит эмпирический характер. Часто комплексообразующие реагенты, обладающие необходимыми свойствами, оказываются труднодоступными или требуют особых условий подготовки проб и проведения анализа.

Несмотря на большое число предложенных в литературе методик капиллярно-электрофоретического определения ионов тяжёлых металлов, лишь небольшая их часть применена для анализа реальных объектов, таких, как воды, напитки, витаминные препараты и т.п. В большинстве работ отсутствуют сведения о возможном влиянии других компонентов, входящих в состав пробы, на определение выбранных металлов. Не всегда приводятся метрологические характеристики разработанных методик. Все эти факторы затрудняют внедрение полученных результатов в аналитическую практику.

**Цель работы** состояла в исследовании возможности определения ионов переходных металлов в виде их комплексов с органическими реагентами методом капиллярного электрофореза.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1) Изучить электрофоретическое поведение этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и её комплексов с катионами Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Hg(II), Pb(II), Bi(III), оптимизировать условия их разделения.

2) Исследовать влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на селективность разделения комплексов Me-ЭДТА.

3) Разработать математическую модель, описывающую поведение комплекса в капилляре в процессе электрофоретического анализа.

4) Выявить влияние природы металла-комплексообразователя на электрофоретическое поведение комплекса и возможность его количественного определения.

5) Разработать методики определения содержания ионов переходных металлов в объектах различной природы методом КЗЭ.

**Научная новизна:**

1. Рассчитаны электрофоретические подвижности комплексов ЭДТА с ионами Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Cd, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), Hg(II),

Pb(II), Bi(III) при различных значениях параметров электрофоретического эксперимента. Установлено, что для комплексов Me-ЭДТА величина электрофоретической подвижности определяется соотношением потенциала ионизации и радиуса иона  $Me^{2+}$ , термодинамической устойчивостью комплекса, кислотностью, природой и концентрацией фонового электролита. Показано, что на электрофоретическое определение ионов меди(II) не влияет присутствие всех остальных изученных ионов. Установлены параметры анализа, обеспечивающие эффективное отделение комплексов Cu(II), Fe(III) и Bi(III) от комплексов других металлов.

2. Впервые разработана теоретическая модель, описывающая поведение лабильных комплексов при капиллярном электрофоретическом анализе. Показана применимость этой модели для объяснения электрофоретического поведения комплексов ионов металлов с органическими реагентами различной природы. Установлена зависимость между устойчивостью комплекса и возможностью его количественного определения методом капиллярного зонного электрофореза.

3. Впервые показана и обоснована возможность использования трипептида глицина в качестве комплекс-селектора при электрофоретическом разделении комплексов Me-ЭДТА. Установлены условия отдельного электрофоретического определения ионов Cu(II), Fe(III), Pb(II), Bi(III), на основании чего разработаны методики определения данных ионов в реальных объектах.

#### **Теоретическая и практическая значимость:**

- Выявлены факторы, влияющие на величину электрофоретической подвижности комплексов ионов металлов с органическими хелатообразующими реагентами, и оптимальные условия разделения комплексов, что является теоретической основой для разработки методик определения ионов металлов в реальных объектах.

- Разработана простая и экспрессная методика селективного определения ионов меди(II) в растворах в виде этилендиаминтетраацетатного комплекса. Показана возможность применения данной методики для анализа природных и питьевых вод, напитков, почв и удобрений без предварительного концентрирования или отделения мешающих компонентов. Проведена метрологическая аттестация методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза.

- Предложены условия для одновременного определения ионов меди(II), свинца(II), железа(III) и висмута(III) в виде комплексов с ЭДТА с использованием диглицилглицина в качестве комплекс-селектора. Показана возможность определения ионов указанных металлов в водах, напитках, промышленных отходах и сложнооксидных материалах.

- Разработана методика определения ионов никеля(II) и кобальта(II) в виде комплексов с 1,10-фенантролином в водах и удобрениях.

**Методология и методы исследования.** Электрофоретическое поведение комплексов ионов металлов исследовали методами КЗЭ и мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) с прямым спектрофотометрическим детектированием в УФ-области. Предложено несколько вариантов проведения анализа с использованием предварительного и внутрикапиллярного комплексообразования, а также различных вариантов их сочетания.

Для определения концентрации ионов металлов в стандартных растворах использовали методы комплексонометрического титрования, атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Электрофоретически содержание ионов металлов в пробах определяли методом градуировочного графика (ГГ) или стандартных добавок. Идентификацию компонентов проводили по совпадению времён миграции ионов в градуировочных смесях и в анализируемой пробе либо с использованием метода добавок. Правильность разработанных методик анализа оценивали, используя метод стандартных добавок, а также сравнением результатов, полученных методами КЗЭ, ААС и АЭС-ИСП.

Влияние химической природы реагирующих ионов и параметров анализа на электрофоретическое поведение комплексов оценивали, используя метод математического моделирования и сравнение рассчитанных результатов с экспериментальными данными.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Влияние состава фонового электролита и условий анализа на электрофоретическое поведение хелатообразующих реагентов различных классов и их комплексов с ионами металлов.

2. Зависимость электрофоретической подвижности комплекса от природы металла-комплексообразователя.

3. Факторы, определяющие возможность количественного электрофоретического определения ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами.

4. Влияние дополнительных комплексообразующих реагентов на разделение комплексов Ме-ЭДТА.

5. Методики электрофоретического определения ионов переходных металлов с использованием ЭДТА в качестве комплексообразующего реагента.

**Степень достоверности и апробации результатов.** Достоверность результатов подтверждается использованием современных методов исследования и современного оборудования, прошедшего поверку или калибровку. Полученные данные характеризуются хорошей воспроизводимостью. Величины подвижностей комплексных ионов, полученные в данной работе, хорошо согласуются с литературными данными. Правильность результатов определения содержания ионов металлов в пробах подтверждена методом стандартных добавок, а также независимыми методами анализа. Результаты, рассчитанные с использованием математической модели, хорошо согласуются с экспериментально полученными.

Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 2009), Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010, 2013), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), Молодёжной конференции «Международный год химии» (Казань, 2011), VI Всероссийской конференции по химии молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), Всероссийских конференциях «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012, 2014), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2014).

ФГУП «УНИИМ» выдано свидетельство об аттестации методики измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза. Получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза».

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных, планирование и выполнение исследований, разработка теоретической модели поведения комплексов, отбор и подготовка проб к анализу, оценка метрологических характеристик разработанных методик проведены автором лично. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 1 патент на изобретение и тезисы 9 докладов Всероссийских конференций.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 220 библиографических ссылок. Работа изложена на 167 страницах, содержит 48 рисунков, 22 таблицы, 1 приложение.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных, касающихся принципов разделения ионов методом КЗЭ. Систематизированы сведения о применении метода КЗЭ со спектрофотометрическим детектированием для определения ионов переходных металлов в различных матрицах. Рассмотрены факторы, определяющие электрофоретическую подвижность комплексов ионов металлов с органическими реагентами.

**Во второй главе** приведены данные об используемых реагентах и аппаратуре, описаны способы приготовления растворов, методики выполнения экспериментальных исследований и обработки результатов.

Регистрацию электрофореграмм (ЭФГ) и запись спектров УФ-поглощения проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М» (ООО «Люмэкс», Россия), снабжённой немодифицированным кварцевым капилляром (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см) и сменными источниками высокого напряжения положительной и отрицательной полярности. Измерение концентрации ионов металлов в растворах осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar М6 (ThermoElectron, США) с пламенной атомизацией, а также на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США). Закрытое кислотное разложение проб проводили с использованием системы микроволнового разложения Mars 5 (SEM Corporation, США) в тефлоновых сосудах XP-1500. Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду, полученную с применением системы высокой очистки воды Milli-Q A10 Academic (Millipore, США).



**Третья глава** посвящена исследованию электрофоретического поведения ЭДТА и её комплексов с ионами металлов.

Выбор длины волны прямого спектрофотометрического детектирования осуществляли на основании спектров поглощения растворов реагента и комплексов. Наиболее чувствительное определение всех комплексов возможно при длинах волн 190–195 нм (рисунок 1). Комплексы Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III), кроме того, обладают избирательным светопоглощением в диапазоне длин волн 250–270 нм, что позволяет проводить их селективное детектирование на фоне других металлов при длине волны 260 нм.

Исследование электрофоретического поведения анионных комплексов Me-ЭДТА проводили как при отрицательной, так и при положительной полярности источника напряжения, используя предварительное или внутрикапиллярное комплексообразование, а также их сочетание.

При отрицательной полярности изучали влияние природы и состава раствора фонового электролита на вид ЭФГ в интервале pH от 3.5 до 6.0. Установлено, что лучшую селективность обеспечивает использование фосфатного буферного раствора с добавлением гидроксида цетилтриметиламмония (ЦТА-ОН) для обращения электроосмотического потока (ЭОП) при pH 4.5, но добиться полного разделения всех исследуемых комплексов в данных условиях не удаётся (рисунок 2, ЭФГ 1). Возможно селективное определение ионов Fe(III) и Bi(III) при 260 нм (рисунок 2, ЭФГ 2). Свипинг за счёт динамического комплексообразования не способствует лучшему разделению комплексов, но позволяет повысить чувствительность определения.

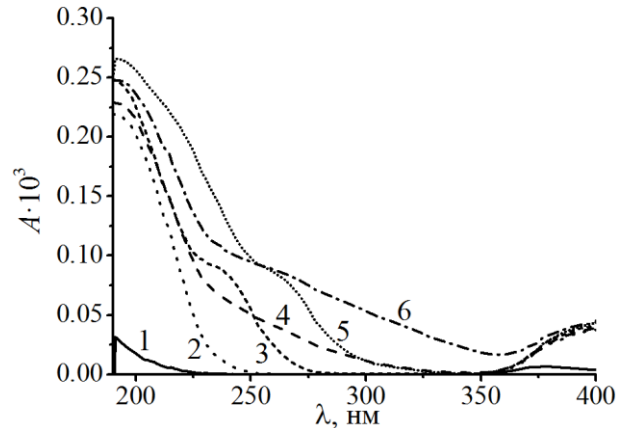


Рисунок 1 – Спектры поглощения  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> растворов ЭДТА (1), комплексов Cd(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) (2), Pb(II) (3), Cu(II) (4), Bi(III) (5), Fe(III) (6) с ЭДТА. «Капель 105М»,  $d = 75$  мкм. Раствор сравнения – деионизованная вода

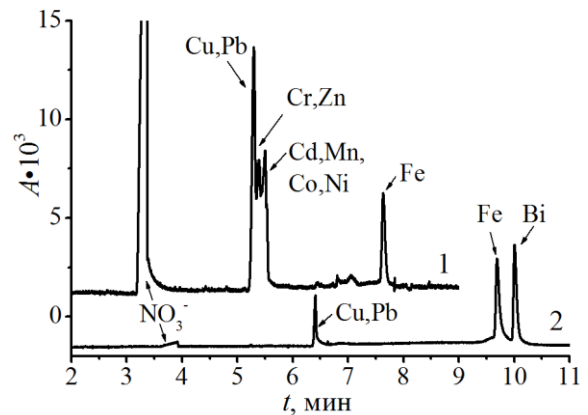


Рисунок 2 – ЭФГ растворов, содержащих: 1)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Hg(II) и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА, 2)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Pb(II), Fe(III), Bi(III) и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Фоновый электролит: 0.05 моль/дм<sup>3</sup> (1), 0.1 моль/дм<sup>3</sup> (2) фосфатный буферный раствор,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, pH 4.5. Ввод пробы 250 мбар·с,  $U = -20$  кВ,  $t^\circ = 25$  °C,  $\lambda = 195$  нм (1), 260 нм (2)

При положительной полярности в щелочной среде с высокой скоростью ЭОП также возможно определять медленно мигрирующие анионные комплексы. Электрофоретическое поведение комплексонов 16 *s*-, *p*- и *d*-металлов исследовали как в индивидуальных растворах, так и при совместном присутствии, используя фоновый электролит на основе боратного буферного раствора при значениях pH от 8.0 до 11.0.

Показана возможность количественного определения как самого реагента, так и его комплексов с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Fe(III), Pb(II), Ca(II), Mg(II), Sr(II) и Ba(II) в индивидуальных растворах при предварительном комплексообразовании. Пики комплексов Al(III), Hg(II) и Ag(I) в этих условиях на ЭФГ не появляются. Рассчитанные пределы определения  $C_{lim}$  и обнаружения  $C_{min}$  для некоторых металлов приведены в таблице 1.

Металл	$C_{min}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{lim}$ , моль/дм <sup>3</sup>
Cu(II)	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Co(II)	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Ni(II)	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Mn(II)	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
Ba(II)	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
Sr(II)	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-5}$
Mg(II)	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Ca(II)	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$

Величины собственных подвижностей комплексов хорошо соотносятся с литературными данными; относительное стандартное отклонение этих величин в условиях внутрилабораторной прецизионности не превышает 3%. Собственная подвижность комплексов растёт с уменьшением ионного радиуса металла и увеличивается с ростом суммы двух первых потенциалов ионизации, а также с увеличением термодинамической константы устойчивости комплекса  $MeY$  (рисунок 3). В целом, величины электрофоретических подвижностей комплексов 3*d*-металлов согласуются с рядом Ирвинга-Вильямса [1].

При совместном присутствии в пробе комплексы Co(II) и Ni(II); Zn(II), Pb(II), Cr(III) и Fe(III); Cd(II) и Mn(II); а также Ca(II), Mg(II), Sr(II) и Ba(II) фиксируются в виде неразделённых пиков и мешают определению друг друга. Однако, возможно селективное определение ионов Cu(II) в виде комплекса с ЭДТА на фоне остальных металлов (рисунок 4).

При электрокинетическом вводе пробы ухудшается воспроизводимость ЭФГ, а в условиях внутрикапиллярного комплексообразования, когда ЭДТА входит в состав фонового электролита, предел обнаружения ионов Cu(II) значительно повышается.

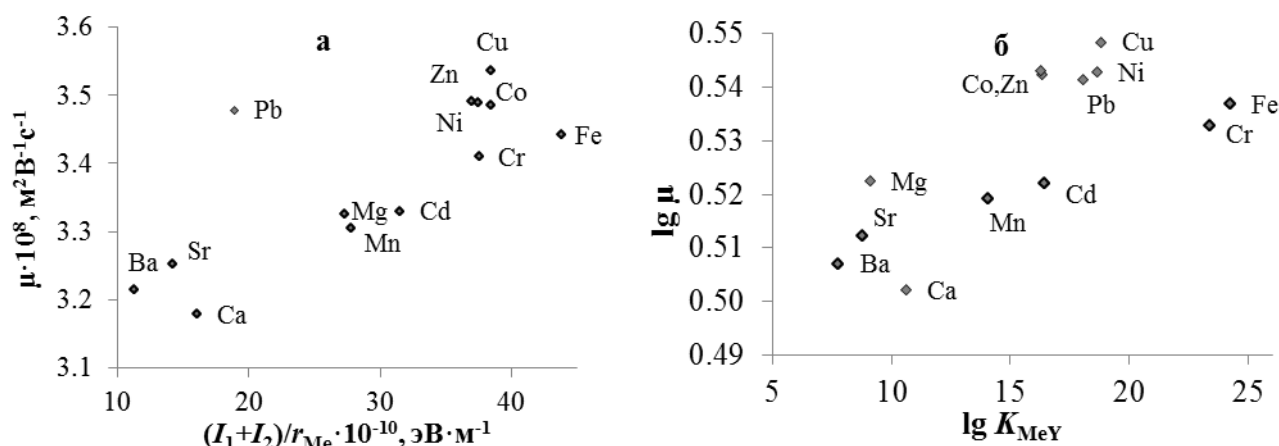


Рисунок 3 – Зависимость собственной электрофоретической подвижности комплексов Me-ЭДТА от отношения суммы первого и второго потенциалов ионизации к ионному радиусу  $Me^{2+}$  (а) и от логарифма константы устойчивости комплекса (б)

При вводе отдельных зон ЭДТА и пробы, содержащей ионы девяти тяжёлых металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II)), все комплексы Me-ЭДТА мигрируют совместно независимо от изменений параметров анализа. Введение в состав фонового электролита бромиды тетрабутиламмония или ЦТАОН в качестве ион-парных реагентов, как и проведение анализа в режиме МЭКХ в присутствии мицелл додецилсульфата натрия, не способствует улучшению разрешения.

**В четвёртой главе** представлены результаты исследования влияния дополнительных комплексообразующих реагентов на селективность разделения комплексов Me-ЭДТА. Установлено, что добавление в состав фонового электролита некоторых гидроксикислот (винной, щавелевой, лимонной, аскорбиновой, янтарной), диметилглиоксима, *o*-фенантролина, тиоцианата калия или комплексонов, относящихся к классу N-арил-3-аминопропионовых кислот, приводит к нестабильности базовой линии, некоторому размыванию пиков и ухудшению воспроизводимости ЭФГ. Полное разделение пиков комплексов переходных металлов при этом не достигается.

Введение в фоновый электролит органических реагентов, способных взаимодействовать с комплексами Me-ЭДТА по типу «гость-хозяин» может оказаться эффективным средством повышения селективности разделения. Пример такого подхода пред-

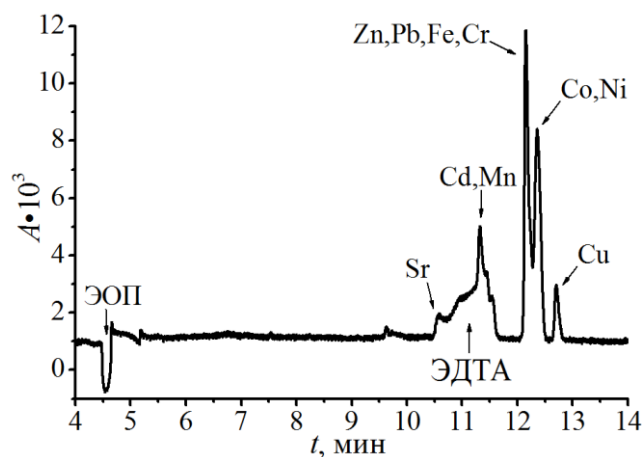


Рисунок 4 – ЭФГ раствора, содержащего по  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Sr(II), Al(III), Ag(I), Hg(II), Fe(III), Pb(II), Cr(III) и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Фоновый электролит: 0.02 моль/дм<sup>3</sup> тетраборат натрия, pH 9.18.  $U = +20$  кВ,  $\lambda = 190$  нм,  $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ , ввод пробы 150 мбар · с

ложили авторы [2, 3], использовавшие ванкомицин в качестве комплекс-селектора для комплексов Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pb(II) с ЭДТА, но столкнувшиеся с рядом трудностей, обусловленных невысокой химической устойчивостью ванкомицина, сильным поглощением реагента в УФ-области и склонностью его к адсорбции на стенках кварцевого капилляра. В настоящей работе предпринята попытка использовать в качестве комплекс-селектора соединение более простого состава, коммерчески доступное или легко синтезируемое, по возможности свободное от указанных недостатков. Исходя из структур комплексов ионов Cu(II) с ЭДТА и ванкомицином в качестве такого соединения был выбран диглицилглицин (ГГГ). Можно предположить, что при взаимодействии с комплексами Me-ЭДТА этот реагент выступает как бидентатный лиганд (рисунок 5).

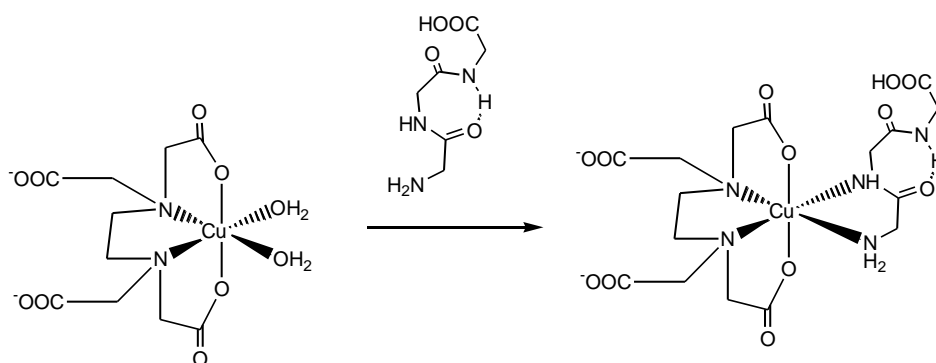


Рисунок 5 – Возможная структурная формула комплекса меди(II) с ЭДТА и ГГГ

Исследование влияния ГГГ на разделение комплексов Me-ЭДТА проводили при отрицательной полярности источника напряжения, используя фосфатный фоновый электролит с добавлением ЦТА-ОН. При изучении влияния ГГГ на разделение комплексов Me-ЭДТА использовали три схемы эксперимента:

- 1) проводили предварительное комплексообразование ионов металлов с ЭДТА, ГГГ добавляли в состав фонового электролита;
- 2) вводили последовательные зоны растворов ГГГ, солей металлов и ЭДТА;
- 3) осуществляли предварительное комплексообразование ионов металлов с ЭДТА, раствор ГГГ вводили в капилляр в виде отдельной зоны перед зоной пробы.

Введение ГГГ в состав фосфатного фонового электролита приводит к изменению собственных подвижностей комплексов Me-ЭДТА, что проявляется в инверсии порядка миграции некоторых ионов и в появлении на ЭФГ новых пиков (ср. ЭФГ 1 на рисунках 2 и 6). Комплексы Cr(III) и Zn(II) можно отделить друг от друга, а Ni(II) и Co(II) – от Cd(II) и Mn(II). Комплексы Fe(III)-ЭДТА и Bi(III)-ЭДТА могут

быть определены селективно, в то время как комплексы Cu(II) и Pb(II) мигрируют совместно (ЭФГ 2, рисунок 6).

В тоже время присутствие ГГГ в фоновом электролите приводит к уменьшению чувствительности определения (из-за довольно сильного поглощения комплекс-селектора в УФ-области) и несколько худшей воспроизводимости ЭФГ, что может быть обусловлено постепенной сорбцией ГГГ на стенках капилляра.

Если же капилляр заполнить раствором ГГГ не полностью, то при анализе реагент будет взаимодействовать с аналитами в капилляре, но при этом не достигнет зоны детектирования и не будет мешать определению ионов металлов. Установлено, однако, что разделение ионов при вводе отдельных зон ионов металлов, ЭДТА и ГГГ, оказывается недостаточно селективным.

Внутрикапиллярное взаимодействие комплексов Me-ЭДТА с ГГГ можно осуществить также, используя ввод отдельных зон комплексов и селектора. При молярном соотношении ГГГ:Me-ЭДТА > 1 достигается лучшее разрешение пиков за счёт качественного изменения их подвижностей. При длине волны 260 нм становится возможным одновременное определение ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в интервале pH фосфатного буферного раствора от 4.0 до 5.5 (рисунок 7). Ионы Co(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III) и Zn(II) в концентрациях до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> в данных условиях пиков не образуют, таким образом, можно избавиться от их мешающего влияния. Комплексы Ba(II), Sr(II), Mg(II) и Ca(II) мигрируют совместно и появляются на ЭФГ после комплекса Bi(III), поэтому также не мешают определению исследуемых тяжёлых металлов.

Путём последовательного варьирования параметров установлено, что оптимальными (обеспечивающими наибольшую селективность, чувствительность и воспроизводимость) условиями для определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) можно считать следующие: напряжение -20 кВ, температура +20...+25 °С, длина волны 260 нм, фоновый электролит на основе 0.1 моль/дм<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора с pH 4.5 и добавкой  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, концентрация ЭДТА в пробе превышает общую

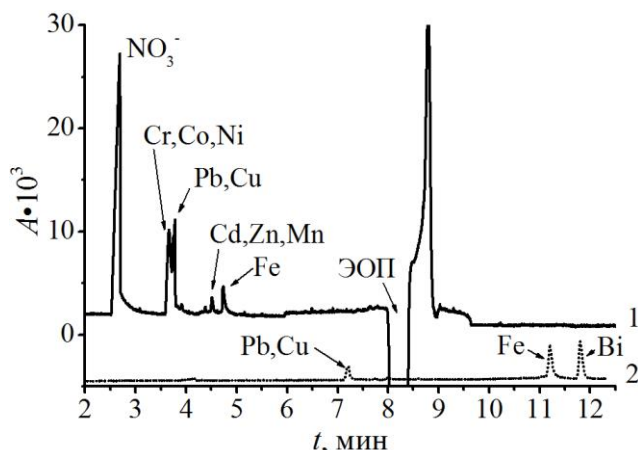


Рисунок 6 – ЭФГ растворов, содержащих:  
 1)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА,  
 2)  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Fe(III), Pb(II), Bi(III) и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Фоновый электролит: 0.05 моль/дм<sup>3</sup> (1), 0.01 моль/дм<sup>3</sup> (2) фосфатный буферный раствор,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН,  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (1),  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (2) ГГГ, pH 4.5.  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 195$  нм (1), 260 нм (2),  $t^\circ = 25$  °С, ввод пробы 250 мбар·с (1), 150 мбар·с (2)

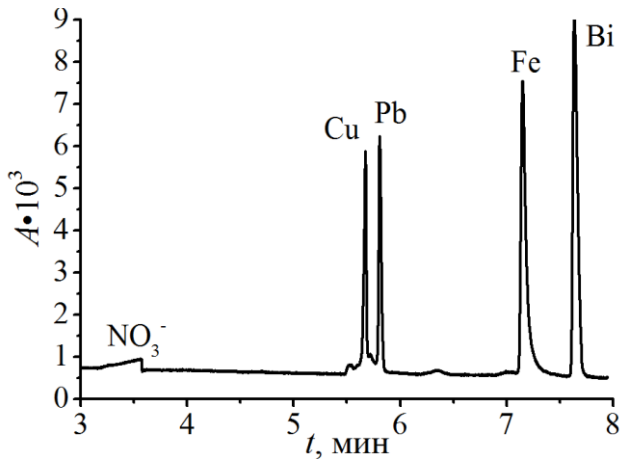


Рисунок 7 – ЭФГ раствора, содержащего по  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитратов Cu(II), Pb(II), Fe(III), Bi(III) и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА. Ввод пробы 150 мбар·с. Фоновый электролит:

0.1 моль/дм<sup>3</sup> фосфатный буферный раствор,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> ЦТА-ОН, pH 4.50,  $C_{ГГГ} = 1.67 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.  $U = -20$  кВ,  $\lambda = 260$  нм,  $t^\circ = 25$  °С

Таблица 2 – Величины предела обнаружения и предела определения ионов металлов в виде комплексов с ЭДТА в присутствии ГГГ

Металл	$C_{\min}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\lim}$ , моль/дм <sup>3</sup>
Cu(II)	$3.91 \cdot 10^{-6}$	$2.03 \cdot 10^{-5}$
Pb(II)	$2.41 \cdot 10^{-7}$	$1.69 \cdot 10^{-6}$
Bi(III)	$3.44 \cdot 10^{-6}$	$5.45 \cdot 10^{-6}$
Fe(III)	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-5}$

концентрацию металлов в 7–10 раз, ввод (1–2)  $\cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ГГГ, содержащего 0.1 моль/дм<sup>3</sup> фосфата с pH 4.5, 750 мбар·с, ввод пробы 300 мбар·с. Между анализами рекомендуется проводить промывку раствором фонового электролита в течение 2.5–5 минут. При данных условиях ЭФГ хорошо воспроизводятся: относительное стандартное отклонение времён миграции пиков меньше 1%, соответствующие величины для высот и площадей пиков не превышают 3–5 %. Величины пределов определения и обнаружения приведены в таблице 2.

В пятой главе рассмотрено влияние устойчивости комплекса на его электрофоретическое поведение. Сравнение экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, показывает, что не все комплексы могут быть зафиксированы в виде пиков на ЭФГ. Для качественного и

количественного анализа важно выявить критерии, определяющие возможность появления пика комплекса при заданных параметрах электрофоретического анализа. Величина константы устойчивости комплекса, в общем случае, не может быть таким критерием. Расчёт равновесной концентрации комплекса (отношение равновесной концентрации комплекса к общей концентрации всех металлсодержащих частиц) в растворе, основанный на учёте возможных конкурирующих взаимодействий, также не объясняет электрофоретическое поведение всех исследованных соединений. Сравнение результатов расчёта и эксперимента показывает, что условия в капилляре при электрофоретическом анализе менее благоприятны для образования комплекса, чем в термодинамически равновесном растворе.

Предложена простая математическая модель, учитывающая влияние электрического поля на концентрацию комплекса в капилляре, основанная на предположении, что диссоциация комплекса в процессе анализа происходит из-за миграции ионов металла М и лиганда L в противоположных направлениях (рисунок 8). Зная состав пробы

и фонового электролита и константы равновесий, протекающих в растворе (кроме реакции комплексообразования  $M + L \rightleftharpoons ML$  учитываются также реакции гидролиза иона металла, протонирования лиганда, взаимодействия с компонентами фонового электролита и другие побочные реакции), можно рассчитать равновесные концентрации всех частиц в растворе и величину условной константы устойчивости комплекса независимо от его стехиометрического состава по формуле:

$$K_{\text{усл}} = \frac{C'_{ML}}{C'_M \cdot C'_L}, \quad (1)$$

где  $C'_{ML}$  - суммарная концентрация частиц, в которых металл связан с реагентом,  $C'_M$  - суммарная концентрация частиц, в которых металл не связан с реагентом, а  $C'_L$  - суммарная концентрация частиц, в которых реагент не связан с металлом.

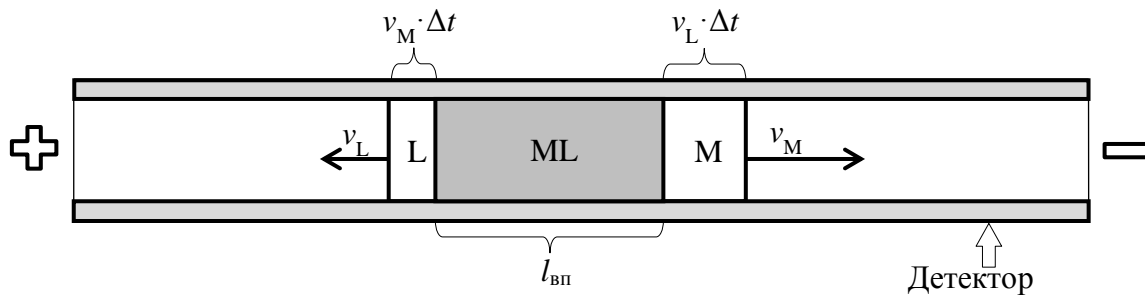


Рисунок 8 – Схема диссоциации комплекса ML при электрофоретическом анализе

Установив предварительно величины скоростей миграции ионов металла и лиганда  $v_M$  и  $v_L$  и длину введённой зоны пробы  $l_{\text{вп}}$ , а также принимая допущения о постоянстве скоростей миграции ионов во время анализа, лабильности комплекса и достаточно высокой скорости диффузии в пределах зоны пробы, можно рассчитать, насколько уменьшится равновесная концентрация комплекса в зоне пробы ( $x$ ) за короткий промежуток времени  $\Delta t$ , решив квадратное уравнение:

$$K_{\text{усл}} = \frac{[ML] - x}{\left([M] - \frac{v_M \Delta t}{l_{\text{вп}}} [M] + x\right) \cdot \left([L] - \frac{v_L \Delta t}{l_{\text{вп}}} [L] + x\right)}. \quad (2)$$

Таким образом, можно оценить концентрацию комплекса в капилляре в каждый момент времени, не прибегая к решению сложных дифференциальных уравнений. Результаты расчётов для условий анализа, использованных в данной работе, позволяют сделать ряд выводов:

1. Чувствительное определение металла в виде комплекса ML возможно при  $\lg K_{\text{усл}} \geq 15$ . Комплексы с  $\lg K_{\text{усл}} = 9-11$  характеризуются более высокими пределами об-

наружения. Если  $\lg K_{\text{усл}} \leq 8$ , то количественно определять такие комплексы можно при малом времени анализа (до 10–15 минут).

2. Градуировочные графики для малоустойчивых комплексов могут иметь не прямолинейную, а вогнутую форму.

3. При  $v_M > v_L$  пики обладают резким фронтом и размытым тылом.

4. Состав фонового электролита должен обеспечивать максимальные величины  $K_{\text{усл}}$ , минимальные  $v_M$  и  $v_L$ , приемлемую скорость анализа.

5. Для определения малоустойчивых заряженных комплексов наиболее благоприятны соответствующая полярность и высокая скорость ЭОП. Величины напряжения и ввода пробы следует выбирать экспериментально, учитывая как селективность разделения, так и чувствительность определения.

Сравнение условных констант устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов (таблица 3) в боратном фоновом электролите при pH 9.18 позволяет объяснить, почему на ЭФГ не удалось наблюдать пики комплексов Al, Hg(II) и Ag(I): их устойчивость недостаточно высока в условиях анализа.

Таблица 3 – Условные константы устойчивости комплексов Me-ЭДТА

Металл	Ag	Al	Bi	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
$\lg K_{\text{усл}}$	pH 9.2	6.27	6.72	18.05	14.84	15.19	14.05	10.16	8.83	14.55	17.31	21.96	15.89
	pH 4.5	1.79	-0.59	20.60	5.02	9.03	10.35	12.41	11.55	8.06	11.07	11.90	9.21

Комплексы, обладающие наибольшей устойчивостью в фосфатном буферном растворе при pH 4.5 – Bi(III), Fe(III), Pb(II) и Cu(II) – возможно определять количественно с достаточно высокой чувствительностью. ГГГ способен к комплексообразованию с ионами большинства исследованных металлов, но данный процесс практически не оказывает влияния на величины  $K_{\text{усл}}$ . Следовательно, влияние ГГГ как дополнительного комплексообразующего реагента проявляется во взаимодействии с комплексами Me-ЭДТА как целым.

Предлагаемая модель позволяет также объяснить невозможность определения ионов Cu(II) в виде комплексов с некоторыми реагентами, относящимися к классу N-арил-3-аминопропионовых кислот: из-за недостаточно высоких значений  $K_{\text{усл}}$  в условиях анализа пик, соответствующий комплексу, на ЭФГ не появляется.

Другим примером применения предлагаемой модели может служить описание электрофоретического поведения комплексов ионов некоторых тяжёлых металлов с 1,10-фенантролином при положительной полярности. На основании рассчитанных величин  $K_{\text{усл}}$  для комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II), Cd(II) и



Pb(II) был выбран фоновый электролит на основе фосфатного буферного раствора с рН 8.0. Экспериментальные исследования показали, что вид ЭФГ растворов индивидуальных комплексов хорошо согласуется с предполагаемым на основании величин  $K_{\text{усл}}$ : чем выше значение условной константы устойчивости комплекса, тем больше вероятность появления его пика на ЭФГ и возможности его качественного и количественного определения (таблица 4).

Таблица 4 – Определение ионов металлов в виде комплексов с 1,10-фенантролином (условия анализа: 0.025 моль/дм<sup>3</sup> фосфатный буферный раствор, рН 8.0.  $U = +15$  кВ,  $\lambda = 190$  нм,  $t^\circ = 20$  °С, ввод пробы 300 мбар·с)

Металл	$\lg K_{\text{усл}}$	$\mu_{\text{ML}} \cdot 10^8$ , м <sup>2</sup> /(В·с)	Диапазон линейности ГГ, моль/дм <sup>3</sup>	$t_L$ , МИН	$t_{\text{ML}}$ , эксп, МИН	$t_{\text{ML}}$ , расщ., МИН
Ni(II)	14.80	2.80±0.10	$1.0 \cdot 10^{-6} - 5.0 \cdot 10^{-4}$	6.550	4.860	4.910
Co(II)	10.52	2.53±0.16	$5.0 \cdot 10^{-6} - 5.0 \cdot 10^{-4}$	6.630	4.900	4.940
Zn(II)	7.95	1.13±0.25	$4.0 \cdot 10^{-5} - 1.6 \cdot 10^{-4}$	6.705	5.255	5.010
Cu(II)	8.50	0.92±0.09	$8.0 \cdot 10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-4}$	10.623	8.386	8.415
Fe(II)	6.41	2.40±0.03	$4.0 \cdot 10^{-5} - 1.6 \cdot 10^{-4}$	8.812	5.383	5.015
Cd(II)	6.38	0.18±0.08	$4.0 \cdot 10^{-5} - 1.6 \cdot 10^{-4}$	10.802	10.03	10.37
Fe(III)	4.94	–	–	7.993	–	–
Mn(II)	3.74	–	–	8.678	8.678	8.678
Pb(II)	3.43	–	–	8.760	–	–

Кроме того, модель позволяет оценить время появления комплекса на ЭФГ, поскольку его эффективная подвижность пропорциональна средней доле металла, связанного в комплекс, за всё время анализа. Сравнение рассчитанного времени миграции комплекса с экспериментально полученным, показывает достаточно хорошее совпадение, что свидетельствует об адекватности модели.

**Шестая глава** посвящена определению ионов тяжёлых металлов в природных и промышленных объектах. На основании проведённых в данной работе исследований установлена возможность качественного и количественного определения ионов тяжёлых металлов в виде комплексов с ЭДТА. При положительной полярности источника в щелочной среде возможно селективное определение ионов Cu(II), при отрицательной полярности в кислой среде в присутствии комплекс-селектора ГГГ – ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III). Также показана возможность использования 1,10-фенантролина для совместного определения ионов Co(II) и Ni(II) в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения. В каждом случае установлены оптимальные условия для проведения электрофоретического анализа.

Для оценки случайной погрешности измерения проводили в трёх или четырёх параллелях. В качестве аналитического сигнала использовали площадь ( $S$ ) или исправленную площадь ( $S/t$ ) пика.

Методика определения ионов  $\text{Cu(II)}$  в растворах в виде комплексов с ЭДТА применена к анализу объектов, которые могут служить источниками поступления меди в организм человека, растений и животных: природных и питьевых вод, напитков, почв, удобрений и витаминных препаратов.

Установлено, что пробы вод и напитков (фруктовых соков, холодного чая, водки, пива) можно анализировать непосредственно после фильтрования через целлюлозно-ацетатный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм и центрифугирования. Компоненты матрицы не мешают определению меди; разделение пика  $\text{Cu-ЭДТА}$  от соседних пиков характеризуется высокой селективностью.

Для определения содержания ионов  $\text{Cu(II)}$  в чайном напитке пробу чая из одного пакетика (массой около 2 г) заваривали в объёме воды, соответствующем одной чашке ( $200 \text{ см}^3$ ). При этом концентрация ионов  $\text{Cu(II)}$  в настое оказалась ниже предела обнаружения электрофоретической методики. Количественное определение меди становится возможным после концентрирования раствора упариванием или заваривания в присутствии ЭДТА (таблица 5).

Таблица 5 – Определение ионов меди(II) в настое чая методами КЗЭ и ААС

Способ пробоподготовки чая	$C_{\text{Cu}}$ , мкг/г	
	КЗЭ	ААС
Заваривание + упаривание	$12.2 \pm 5.8$	$11.6 \pm 3.1$
Заваривание с ЭДТА	18.6	$16.3 \pm 3.5$

Для определения общего содержания меди в чае предложена методика открытого кислотного разложения пробы: навеску чая разлагали в царской водке при нагревании, раствор нейтрализовали раствором гидроксида натрия до  $\text{pH} \approx 8$ , фильтровали, добавляли ЭДТА и подвергали электрофоретическому анализу. В этом случае результаты метода КЗЭ оказались значительно ниже данных ААС, что можно объяснить конкурирующими реакциями ионов  $\text{Cu(II)}$  с органическими компонентами матрицы. Закрытое кислотное разложение пробы с использованием микроволнового излучения позволило упростить процедуру пробоподготовки, уменьшить расход реактивов и улучшить вид получаемых ЭФГ, однако воспроизводимость полученных результатов оказалась невелика, возможно, вследствие неоднородности пробы.

Для определения подвижных форм меди в почвах и удобрениях готовили водные или аммиачно-ацетатные вытяжки проб. Результаты измерений приведены в таблице 6. Установлено, что высокие концентрации буферного раствора затрудняют определение меди. Для определения общего содержания меди в почве её подвергали кислотному разложению с использованием микроволнового излучения, однако при таком способе пробоподготовки пик комплекса Cu-ЭДТА не фиксируется на ЭФГ из-за высокой ионной силы раствора.

Таблица 6 – Определение ионов меди(II) в удобрениях методами КЗЭ и ААС

Проба	$C_{Cu}$ , мг/г	
	КЗЭ	ААС
«Здравень ТУРБО»	167±19	174±84
«БиоМастер» для цветущих растений	14.5±0.9	14.3±3.4
«БиоМастер» для декоративно-лиственных растений	20.8±4.6	21.2±15.3
Торфогрунт	0.62±0.32	0.57±0.37

Определение ионов Cu(II) в шипучих витаминно-минеральных комплексах проводили после растворения их в деионизованной воде. Показано, что матрица препарата не оказывает влияния на электрофоретическое поведение комплекса Cu-ЭДТА, поэтому для определения концентрации можно использовать метод градуировочного графика. Результаты измерений, величины относительных стандартных отклонений исправленной площади пика в условиях повторяемости ( $S_r$ ) и внутрилабораторной прецизионности ( $S_R$ ) приведены в таблице 7. Оценку правильности результатов измерений проводили методом стандартных добавок. ФГУП «УНИИМ» проведена процедура метрологической аттестации методики определения содержания меди в витаминно-минеральных комплексах методом КЗЭ.

Таблица 7 – Определение ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах

Препарат	$C_{Cu}$ , мг/г	$S_r$ , %	$S_R$ , %	Введено, мг/г	Найдено, мг/г
«Мультифорт»	0.134±0.034	9.9	11.6	0.100	0.232±0.034
«Мультипродукт для женщин»	0.082±0.021	7.0	11.7	0.100	0.184±0.023
«Мультипродукт для мужчин»	0.069±0.023	11.1	15.4	0.100	0.164±0.027
«Супрадин»	0.042±0.014	16.6	13.8	0.100	0.139±0.021

По сравнению с традиционными методами, применяемыми для определения меди в различных объектах, предлагаемая методика обладает рядом преимуществ: она обеспечивает селективное и чувствительное определение меди без необходимости ис-

пользования сложного и дорогого оборудования, может быть применена к различным пробам, поскольку компоненты матрицы обычно не мешают определению. Процедура определения экспрессна, проста и безопасна; не требуется ни предварительное разделение компонентов пробы, ни концентрирование с использованием токсичных растворителей.

Определение содержания ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) проводили в пробах зелёного цейлонского чая, отходов металлургического производства, шлаков и сложнооксидных материалов (таблица 8). Перед анализом пробы подвергали открытому кислотному разложению, для чая также готовили настой. Преимуществом данной методики по сравнению с проведением анализа при положительной полярности кроме возможности одновременного определения четырёх металлов является отсутствие необходимости нейтрализовать пробу после разложения.

Таблица 8 – Определение содержания тяжёлых металлов в виде комплексов с ЭДТА в присутствии ГГТ

Проба	Металл	C, мг/дм <sup>3</sup>	
		КЗЭ	АЭС
Раствор отходов металлургического производства	Cu(II)	7302±555	7550±206*
Раствор печного шлака	Fe(III)	22.8±4.1	19.0±0.2
Раствор сложного оксида	Bi(III)	682±75	687±20
Настой зелёного чая	Pb(II)	0.073±0.027	0.077±0.067
	Fe(III)	1.63±0.08	–
	Cu(II)	0.263±0.025	0.266±0.007
Раствор зелёного чая	Fe(III)	3.04±0.12	–
	Cu(II)	0.527±0.021	0.533±0.017

Примечание: \*ААС

По результатам исследований получен патент на изобретение «Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза».

Определение ионов Ni(II) и Co(II) проводили в водопроводной воде Екатеринбурга и образцах удобрений (таблица 9). Содержание ионов Co(II) и Ni(II) в воде оказалось близко к нулю.

Во всех исследованных пробах результаты, полученные методом КЗЭ, хорошо согласуются с данными ААС и

Таблица 9 – Определение ионов Co(II) и Ni(II) в удобрениях в виде комплексов с Phen

Удобрение	Металл	C, мг/кг	
		КЗЭ	ААС
«Сударушка»	Ni(II)	0.86±0.22	0.83±0.10
	Co(II)	2.94±0.21	4.18±0.60
«Микро-Fe»	Ni(II)	0.18±0.06	0.23±0.05
	Co(II)	3.74±0.23	3.37±0.51

АЭС с учётом случайной погрешности. Значимая систематическая погрешность наблю-

дается только для определения  $\text{Co(II)}$  в удобрении «Сударушка». Возможной её причиной является конкурентное комплексообразование катионов  $\text{Co(II)}$  с компонентами матрицы пробы и относительно невысокая устойчивость комплекса  $\text{Co-Phen}$ .

В приложении приводится текст аттестованной методики определения ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически изучено электрофоретическое поведение ЭДТА и её комплексов с катионами щёлочноземельных и переходных металлов при положительной и отрицательной полярности источника напряжения. Установлены оптимальные условия проведения электрофоретического анализа. Показана возможность селективного количественного определения ионов  $\text{Cu(II)}$  при использовании положительной полярности, а также  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$  с отрицательной полярностью источника напряжения.

2. Показано, что селективность разделения комплексов ионов переходных металлов с ЭДТА можно повысить, используя дополнительное внутрикапиллярное комплексообразование с органическими реагентами, молекулы которых содержат трипептидный фрагмент. Впервые в качестве комплекс-селектора предложено вещество относительно простого состава, коммерчески доступное, длительно устойчивое в водных растворах и не засоряющее капилляр – диглицилглицин.

3. Установлено, что величина электрофоретической подвижности комплексов  $\text{Me-ЭДТА}$  определяется природой металла. Для переходных элементов четвёртого периода подвижность прямо пропорциональна константе устойчивости комплекса (в логарифмических координатах) и согласуется с рядом Ирвинга-Вильямса ( $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$ ). Кроме того, подвижность комплексов  $\text{Me(II)-ЭДТА}$  прямо пропорциональна величине отношения суммы первого и второго потенциалов ионизации к радиусу иона  $\text{Me}^{2+}$ .

4. Впервые предложена математическая модель, описывающая поведение комплекса при электрофоретическом анализе. Установлено, что возможность количественного определения комплексов металлов с органическими реагентами зависит от их термодинамической и кинетической устойчивости. Критерием возможности наблюдения пика кинетически лабильного комплекса на ЭФГ может служить величина условной константы его устойчивости. Пики малоустойчивых при условиях анализа комплексов не наблюдаются на ЭФГ. Для прочных комплексов площадь пика прямолинейно зависит от содержания иона металла в пробе в довольно широком диапазоне концентраций, что делает возможным его количественное определение. Комплексам с промежуточной

устойчивостью соответствуют непрямолинейные или невоспроизводимые градуировочные графики.

5. Разработана методика капиллярно-электрофоретического определения ионов меди(II) в водах, напитках, почвах и удобрениях в виде их комплекса с ЭДТА в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения. Метрологически аттестована методика измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах.

6. Предложена методика одновременного определения ионов Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Bi(III) в кислой среде при отрицательной полярности источника напряжения в присутствии диглицилглицина. Показана применимость методики для анализа объектов различной природы: вод, напитков, промышленных отходов и сложнооксидных материалов.

7. Предложены условия совместного определения ионов Ni(II) и Co(II) в водах и удобрениях с использованием 1,10-фенантролина в качестве комплексообразующего реагента.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:

1. Неудачина, Л.К. Электрофоретическое определение содержания ионов меди (II) в водах после комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой / Л.К. Неудачина, Н.В. Лакиза, Е.Л. Лебедева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 8–13 (0.375 п.л./0.125 п.л.).

2. Неудачина, Л.К. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае / Л.К. Неудачина, Е.Л. Лебедева, А.О. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 161–167 (0.438 п.л./0.146 п.л.).

3. Неудачина, Л.К. Определение ионов меди(II) методом капиллярного зонного электрофореза в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой / Л.К. Неудачина, Е.Л. Лебедева // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С. 162–168 (0.438 п.л./0.219 п.л.).

Патенты:

4. Пат. 2535009 Российская Федерация, МПК G01 N27/26. Способ совместного определения ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза / Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, Е.Л. Лебедева, патентообладатель Уральск. федер. ун-т. – № 2012137357/15 ; заявл. 31.08.12, опубл. 2014.

Другие публикации:

5. Лебедева, Е.Л. Исследование электрофоретического поведения N-арил-3-аминопропионовых кислот и их комплексов с ионами переходных металлов / Е.Л. Лебедева, Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар, 2009. – С. 85 (0.063 п.л./0.021 п.л.).

6. Лебедева, Е.Л. Электрофоретическое поведение этилендиаминтетраацетатных комплексов переходных и щёлочноземельных металлов / Е.Л. Лебедева, Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // Материалы Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 2010. – С. 225 (0.063 п.л./0.021 п.л.).

7. Лебедева, Е.Л. Электрофоретическое определение ионов меди(II) в напитках / Е.Л. Лебедева, Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина // Материалы Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 2010. – С. 251 (0.063 п.л./0.021 п.л.).

8. Лебедева, Е.Л. Определение содержания меди в витаминах методом капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Сборник материалов Молодежной конференции «Международный год химии». Казань, 2011. – С. 75–76 (0.125 п.л./0.063 п.л.).

9. Лебедева, Е.Л. Использование метода капиллярного зонного электрофореза для определения меди в витаминно-минеральных комплексах / Е.Л. Лебедева // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Санкт-Петербург, 2012. – С. 219–221 (0.188 п.л./0.188 п.л.).

10. Лебедева, Е.Л. Применение капиллярного электрофореза для определения меди в почвах, удобрениях и растительном сырье / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2012. – С. 481–483 (0.188 п.л./0.094 п.л.).

11. Лебедева, Е.Л. Совместное определение ионов тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Материалы II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 2013. – С. 58 (0.063 п.л./0.031 п.л.).

12. Лебедева, Е.Л. Определение содержания тяжёлых металлов в чае методом капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // – Материалы

VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2014. – С. 299–301 (0.188 п.л./0.094 п.л.).

13. Лебедева, Е.Л. Математическая модель разделения комплексов ионов металлов в методе капиллярного зонного электрофореза / Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина // Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар, 2014. – С. 223 (0.063 п.л./0.031 п.л.).

### Методики

1. Методика измерений массовой доли ионов меди(II) в витаминно-минеральных комплексах методом капиллярного зонного электрофореза М.251.0029/01.00258/2012. – 2012 г. Свидетельство об аттестации методики выдано ФГУП «УНИИМ» (г. Екатеринбург) 22.02.2012 г.

### Список цитированной литературы

1. Irving, H. The stability of transition-metal complexes / H. Irving, R.J.P. Williams // J. Chem. Soc. – 1953. – P. 3192–3210.

2. Threeprom, J. Determination of Pb(II), Cu(II) and Fe(III) with capillary electrophoresis using ethylenediaminetetraacetic acid as a complexing agent and vancomycin as a complex selector / J. Threeprom, W. Som-Aum, J.-M. Lin // Anal. Sci. – 2006. – Vol. 22, N 9. – P. 1179–1184.

3. Threeprom, J. Capillary electrophoresis for the simultaneous determination of metals by using ethylenediamine tetraacetic acid as complexing agent and vancomycin as complex selector / J. Threeprom, W. Som-Aum, J. Lin // Chin. J. Chem. – 2006. – Vol. 24, N 12. – P. 1747–1753.

Подписано в печать 21.10.2014 г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_.

Отпечатано: 620075, г. Екатеринбург ул. Луначарского, 136.

Копировальный центр «Гаймер»